Динамика Накопления Полифенольных Веществ В Плодах Видов (Вида) *Crataegus* L.

Т.Ю. Аббасова[1], Э.Н. Новрузов[2*]

[1]*Гянджинский государственный университет, пр. Гейдар Алиева, 159, Гянджа AZ 2000, Азербайджан;*
[2]*Институт ботаники НАНА, Бадамдарское шоссе, 40, Баку AZ 1073, Азербайджан;*
**E-mail: E-mail: eldar_novruzov@yahoo.co.uk*

Исследована динамика накопления полифенолов в двух видах боярышника: б. пятипестичного и б. кавказского. Установлено, что ход изменения количества различных полифенолов в процессе роста и развития плодов в обоих видах происходит одинаковым образом. Содержание полифенолов на начальных стадиях роста и развития плодов постепенно повышается, и во вполне сформировавшихся плодах достигает максимума, затем начинает постепенно снижаться, и в перезрелых плодах их количество достигает минимума. Ход изменения основных компонентов полифенолов во время роста и развития плодов идет аналогично изменениям, наблюдаемым в целом для общей суммы полифенолов. Установлено, что наряду с изменением общего содержания полифенолов, изменяется и содержание отдельных его компонентов, в частности антоцианов.

Ключевые слова: *Crataegus, плоды, полифенолы, состав, содержание, фаза развития*

ВВЕДЕНИЕ

Виды рода боярышник *Crataegus* L. сем. розоцветных *Rosaceae* Juss., обладают лекарственными, пищевыми, декоративными и другими хозяйственно-ценными свойствами (Растительные ресурсы, 1987). Плоды, цветки, листья, кора стеблей и корней различных видов боярышника в народной и научной медицине используются для лечения многих болезней, особенно сердечнососудистых и неврологических заболеваний (Машковской 2007; Соколов и Замотаев, 1984).

Большинство исследователей кардиотонические, антиаритмические, антигипертонические свойства препаратов боярышников, связывают с наличием в них веществ полифенольной природы, в частности, флавоноидов и антоцианов (Гусейнов 1960; Джафаров, 1965), и некоторые – сапонинов (Гусейнов и Искендеров, 1972).

В последние годы особое внимание исследователей привлекают вещества полифенольной природы (флавоноиды, антоцианы, катехины, лейкоантоцианы и др.), так как некоторые из них обладают антиоксидантными, антирадиантными, антиканцерогенными, противовоспалительными, капилляроукрепляющими и другими терапевтическими свойствами. Исследованием кавказских, интродуцированных в Азербайджане видов боярышников нами выявлен богатый состав их полифенольных соединений (Новрузов и др., 1985; Новрузов и Шамсизаде, 2009; Аббасова и др., 2013). Продолжая исследования боярышников, распространенных на северном Малом Кавказе, мы задались целью исследовать динамику накопления полифенолов в плодах.

Исследование качественного состава и количественного содержания полифенольных соединений, изменения их в процессе роста и развития плодов имеет помимо теоретического, также практическое значение, так как позволяет выявить виды наиболее богатые соединениями полифенольной природы, и, учитывая лекарственные и пищевые ценности, рекомендовать для культивирования перспективных видов боярышника как сырье для получения различных фармацевтических препаратов и пищевых продуктов.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Материалом исследования были плоды видов *Crataegus pentaguna* Waldst. et Kit. и *C. caucasica* C.Koch., произрастающих в окрестностях с. Тогана (1200 м над. ур. моря), *C. caucasica* вблизи с. Гаджикенд Гей-Гельского района. Растительный материал для исследования изменений качественного состава и количественного содержания в процессе роста и развития плодов брали в фазах завязи, достигающих примерно половины свойственного размера плодов данного вида, зеленые, незрелые, но вполне сформированные и зрелые (технические, биологические и перезрелые). Анализы проводили в свежесобранных материалах.

Во избежание влияния ряда внешних факторов среды на содержание биологически ак-

тивных веществ, сбор растительного материала для анализа всегда проводили в одних и тех же зарослях, в ясные солнечные дни, в одно и то же время дня (12-13 ч дня).

Содержание общих полифенолов определяли по Госфармакопеи (1987), флавоноидов по методу В.М.Петриченко и др. (2002), сумму антоцианов по методу, описанному в работе Новрузова (1994), для построения калибровочного графика использовали суммарный препарат антоцианов, полученный по методу Э.Н.Новрузова и др. (1988) из плодов *C.pentagyna*, содержащих полный набор антоцианов, характерных для рода *Crataegus* L., лейкоантоцианов по Суейна и Хиллиса (Swain & Hills, 1959), катехинов по методу, предложенному В.Л.Вигоровым (1964). Расчет количества катехинов проводили по калибровочной кривой, для построения которой использовали суммарный препарат катехинов чая.

Содержание хлоргеновой кислоты определяли по методике, описанной В.В.Мжаванадзе и др. (1971). Качественный состав флавоноидов устанавливали методом бумажной хроматографии (Новрузов, 2010), антоцианов – по методу Новрузова и Ибадова (1986), катехинов – согласно Новрузову и др. (1983).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Результаты проведенных анализов показывают, что содержание полифенольных веществ плодов исследованных видов боярышника претерпевает значительные изменения во время роста и развития плодов (Таблица 1). Из данных таблицы видно, что в ранней стадии развития плодов общее содержание полифенолов достаточно высокое – 2457,5 мг%. Больше половины (57,8 %) его составляют биологически активные компоненты (флавоноиды – 301,3; лейкоантоцианы – 656,4 и хлоргеновая кислота – 105,4 мг%). По мере роста и развития сумма полифенолов постепенно увеличивается и в зеленых, но вполне сформировавшихся плодах достигает максимума (3372,8 мг%). Это совпадает с окончанием роста плодов, затем она постепенно уменьшается, в перезрелых плодах снижается до минимума. Следует отметить, что ход изменения основных компонентов суммы полифенолов во время роста и развития плодов идет тем же путем. Содержание флавоноидов и лейкоантоцианов в плодах на ранних стадиях развития плодов по сравнению с катехинами не высоко (310,3 и 351,3 мг%, соответственно). Количество обоих веществ в следующих фазах развития постепенно повышается. По сравнению с количеством флавоноидов в фазе завязи, в зеленых несформировавшихся плодах их количество повышается в 1,7 раза, а во вполне сформировавшихся плодах повышается в 2,1 раза и достигает максимума. В фазе начала покраснения не увеличенных в размерах плодах немного (7%) уменьшается, а в период технической зрелости по сравнению с вполне сформировавшимися плодами резко уменьшается (в 2,9 раза), а в биологически зрелых плодах снижается до минимума. Такой же ход изменения наблюдается и при накоплении катехинов. В отличие от изменения количества флавоноидов на разных стадиях созревания плодов, содержание катехинов резко падает в фазе технической зрелости (в 2 раза) и достигает минимума в перезрелых плодах.

Таблица 1. Динамика накопления полифенолов в плодах видов *Crataegus* L. (мг% от сырого веса).

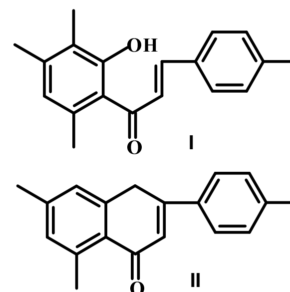
Фазы развития плодов	Сумма полифенолов	Флавоноиды	Антоцианы	Лейкоантоцианы	Катехины	Хлоргеновая кислота
C. pentagyna						
Завязь (через 15 дней)	2457,5	301,3	-	351,3	656,4	105,4
Зеленые (достигшие половины свойственного размера)	2978,2	505,1	-	635,4	814,6	177,3
Зеленые (вполне сформировавшиеся)	3372,8	631,3	-	741,7	1108,4	219,3
Начало созревания (покраснение)	2955,4	591,3	125,6	711,9	1051,8	158,4
Техническая зрелость	2921,4	213,1	1712,2	210,7	510,6	115,3
Биологическая зрелость	2903,1	193,5	2235,1	105,4	237,3	48,4
Перезрелые	2801,3	206,3	2168,6	98,3	221,4	30,9
C. caucasica						
Завязь (через 15 дней)	2105,4	251,3	-	344,2	535,4	78,4
Зеленые (достигшие половины свойственного размера)	2619,3	414,3	-	465,4	855,2	87,8
Зеленые (вполне сформировавшиеся)	3173,1	601,2	-	678,5	1119,4	135,9
Начало созревания (покраснение)	2917,8	586,1	197,7	511,2	1079,5	115,4
Техническая зрелость	2801,4	196,2	1657,5	108,8	586,3	50,4
Биологическая зрелость	2768,3	191,3	9137,5	90,3	281,4	20,5
Перезрелые	2701,3	190,4	2067,4	70,5	269,5	20,0

Из полифенольных соединений резкое изменение наблюдается в количестве хлоргеновой кислоты. Наибольшее количество хлоргеновой кислоты накапливается во вполне сформировавшихся плодах, наименьшее – в перезрелых (почти в 7 раз меньше).

С начальных фаз развития плодов вплоть до полного формирования в них, в отличие от флавоноидов, лейкоантоцианов и катехинов, отсутствуют антоцианы. С наступлением фазы созревания появляются антоцианы. Кожура плодов начинает краснеть в основном, в тех участках, где плоды хорошо освещены солнцем. При покраснении на ранней фазе созревания плодов количество антоцианов составляет 5,6% от общей суммы, накапливаемой в фазе биологической зрелости плодов, на стадии технической зрелости содержание антоцианов по сравнению с покрасневшими плодами повышается до 1712,2 мг% (почти в 10 раз больше, чем, в покрасневших плодах). На стадии биологической зрелости содержание антоцианов достигает наивысшего предела - 2235,1 мг%. В перезрелых плодах содержание антоцианов снижается на 3% и составляет 2168, мг%. Из данных таблицы 1 можно предполагать, что количество антоцианов повышается, в основном, за счет флавонолов, лейкоантоцианидинов и катехинов, а остальная часть вероятно, - за счет катехинов, хлоргеновой кислоты, а также других полифенолов из суммы полифенолов.

В настоящее время накоплено много данных о биосинтезе флавоноидов, в том числе, антоцианов (Swain, 1976; Wong, 1976; Haslam, 1979; Grisebach, 1980; Новрузов, 2010). Выявлено, что биосинтез флавоноидов в растениях происходит в три стадии: образование основного скелета C_6-C_3-C_6 (поликетидный и шкиматный), далее образуются различные классы флавоноидов и окончательная модификация молекул - гидроксилирование, метилирование, гликозидирование, что дает начало многим индивидуальным флавоноидам внутри каждого класса.

Экспериментальным путем Н.Гризебах (1980) показал ацетат-малоатный путь биосинтеза флавоноидов, в котором сначала образуется кольцо А флавоноидов, путем активирования CoA трех молекул малоната – ацетата и оксикоричной кислоты, конденсирует и образует основной скелет флавоноида тетраоксифлавонон (I) или тетроксихалкон (II).



Затем начинается многоэтапный процесс образования флавоноидов, регулируемой сложной ферментативной системой. Анализируя экспериментальные данные по биосинтезу фенольных соединений можно сказать, что халконы играют центральную роль в биосинтезе флавоноидов различных классов. Суммируя принятые в настоящее время взгляды по биогенетическому взаимопревращению между флавоноидами различные классов, их можно представить в следующем виде:

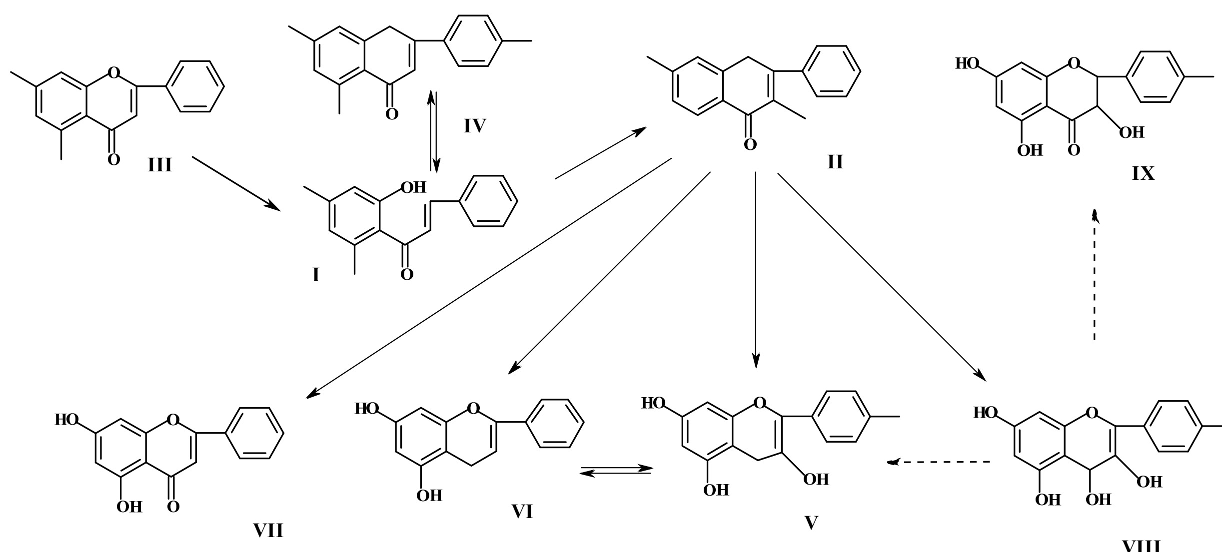


Схема. Предполагаемые пути биосинтеза антоцианидинов.
Сплошные стрелки (⟶) – установленные, пунктирные стрелки (- - ➔) – предполагаемые;
I – халконы; II – флавонолы; III – флавоны; IV – флавононы; V – антоцианидины; VI – лейкоантоцианидины;
VII - флавонолы; VIII – флаван-3,4-диол (проантоцианы); IX – флаван-3-ол (катехины).

Таблица 2. Изменение качественного состава антоцианов в зависимости от степени спелости плодов боярышника

Наименование антоцианов	***Crataegus pentagyna***			***Crataegus caucasica***		
	Степень спелости плодов					
	техническая	**биологическая**	**перезрелые**	**техническая**	**биологическая**	**перезрелые**
цианидин-3-глюкозид	19,5	10,7	16,7	17,9	12,4	20,5
цианидин-3,5-глюкозид	46,6	59,3	52,3	41,2	48,3	39,8
цианидин-3-рутинозид	10,3	11,2	10,1	-	-	-
пеларгонидин-3-глюкозид	8,3	8,5	10,1	14,4	11,1	16,5
пеларгонидин-3,5-диглюкозид	9,4	4,0	3,4	26,5	28,2	23,2
пеонидин-3,5-диглюкозид	5,9	8,3	4,5	-	-	-
пеонидин-3-диглюкозид	-	-	2,9	-	-	-

Наряду с изучением изменения содержания антоцианов на различных стадиях созревания, нами также исследован качественный состав в период созревания плодов. Проведенные хромато-спектрофотометрические анализы показали, что наибольшее количество компонентов в сумме антоцианов накапливается в плодах биологической зрелости (Таблица 2).

Хроматографический анализ показал, что в составе суммы антоцианов *C. pentagyna* во всех трех стадиях созревания присутствуют 3 производные цианидина, 2 производные пеларгонидина и 1 производный пеонидина. Только в перезрелых плодах в сумме появляется незначительное количество пеонидин-3-глюкозида. Скорее всего, это вещество образовалось в результате ферментативного гидролиза пеонидин-3,5-диглюкозида. Количественное определение содержания отдельных компонентов в сумме показало, что основным компонентом во всех трех стадиях является производное цианидина. На стадии технической зрелости оно составляет 76,4% от суммы, на стадии биологической зрелости – 81,2%, а перезрелых плодах – 79,1%.

Очень интересный факт получен при изучении изменения отдельных компонентов в процессе созревания плодов. Выяснено, что образование и накопление таких моно- и дисахаридов, как производные цианидина, так и пеларгонидина идет разным путем: цианидин-3-глюкозид наибольше накапливается на стадии технической зрелости, в биологически зрелых плодах оно несколько уменьшается и перезрелых плодах снова повышается. Накопление диглюкозидов идет иным путем. Наименьшее количество цианидин-3,5-диглюкозида отмечено в технически зрелых плодах, в плодах биологической зрелости оно достигает максимума, а перезрелых плодах снижается, но его содержание выше, чем в плодах технической зрелости. В отличие от цианидинпроизводных, накопление производных пеларгонидина и пеонидина идет другим путем, особенно пеларгонидин-дигликозида. Ход изменения количества пеларгонидин-3-глюкозида такой же, как у цианидин-3-глюкозида, а дигликозид больше синтезируется на стадии технической зрелости, затем его количество постепенно уменьшается и в перезрелых плодах доходит до минимума. Из полученных данных можно сделать такое заключение, что повышение содержания моногликозидов – производных цианидина и пеларгонидина происходит за счет ферментативных расщеплений 3,5-диглюкозидов цианидина и пеларгонидины.

ВЫВОДЫ

1. Исследования динамики накопления полифенолов во время роста и развития плодов боярышника пятипестичного и б. кавказского показали, что в ходе развития плодов содержание полифенолов постепенно повышается, в фазе вполне сформировавшихся плодов достигает максимума, затем немного снижается. Такой же ход изменения отмечен по накоплению отдельных классов полифенолов, в частности, флавоноидов, катехинов, лейкоантоцианидинов и хлоргеновой кислоты.
2. В плодах антоцианы появляются после формирования плодов, и на стадии биологической зрелости плодов их содержание достигает максимума. Выявлено, что антоцианы синтезируются за счет других классов полифенолов, в частности, флавонолов, (флавон-3-катехинов) и флавон-3,4-диолов (лейкоантоцианидин).
3. Установлено, что наряду с изменением содержания антоцианов в различных стадиях созревания плодов, изменяется также содержание отдельных их компонентов. На стадии технической зрелости моногликозиды цианидина и пеларгонидина больше накапливаются, с наступлением биологической зрелости немного уменьшаются и в перезрелых плодах снова повышаются. Дигликозиды в большей степени накапливаются на стадии

биологической зрелости плодов. Повышение содержания моногликозидов в перезрелых плодах идет за счет ферментативного расщепления дигликозидов.

ЛИТЕРАТУРА

Растительные ресурсы СССР (1987) Цветковые растения, их химический состав, использование Сем. *Hydrangeaceae – Haloragaceae*. Ленинград: 34-42

Машковский М.Д. (2012) Лекарственные средства. 16-ое изд. Перераб., испр. и доп. М.: Новая волна, 2012, 1216 с.

Соколов С.Я., Замотаев И.И. (1984) Справочник по лекарственным растениям. М.: 463 с.

Гусейнов Д.Я. (1960) Сравнительная оценка фармакологических свойств различных видов азербайджанского боярышника. *Сб. Азерб. Мед. Института* (Баку), **8:** 333-341

Гусейнов Д.Я. (1966) Боярышник как антиаритмическое средство. *Кардиология,* **6(5):** 83-84.

Гусейнов Д.Я., Искендеров Г.Б. (1972) Химический состав и биологическая ценность сапонинов некоторых растений флоры Азербайджана. *Науч. докл. высшей школы., сер. биол. наук,* **3:** 85-88.

Джафаров Т.М. (1965) Новые данные о лечебных свойствах боярышника пятипестичного при атеросклерозе и гипертонической болезни. *Автореф. дис. ... канд. мед. наук.* Баку, 21 с.

Новрузов Э.Н., Зейналов Ю., Шамсизаде Л.А. (1985) Биохимическая характеристика боярышников интродуцированных в Азербайджанской ССР. *Бюллетень ГБС,* **138:** 28-30.

Новрузов Э.Н., Шамсизаде Л.А. (2009) Биохимические особенности некоторых видов рода *Crataegus* L. в условиях Апшерона. *Висник Киевского национального ун-ту (Киев)*, 158-159.

Аббасова Т.Ю., Новрузов Э.Н., Расулов Ф.А. (2013) Биологические активные вещества некоторых видов *Crataegus* L. произрастающих на Северном Малом Кавказе (в пределах Азербайджана). *Растительные ресурсы*, **48 (4):** 589-596.

Государственная фармакопея СССР (1987) М., **XI:** 335 с.

Петриченко В.М., Схукина Т.В., Фурса Н.С. (2002) Спектрофотометрический метод определения содержания флавоноидов в *Euphorbia brivipila* Burm. et Gremli. *Раст. ресурсы,* **38 (2):** 104-109.

Новрузов Э.Н. (1994) Антоцианы некоторых видов рода *Berberis* L., произрастающих в Азербайджане. *Раст. ресурсы,* **3 (1-2):** 73-78.

Новрузов Э.Н., Асланов С.М., Лазымова З.А, Гаджиева Т.А., Ибадов О.В. (1988) Способ получения препарата антоцианов. А.с. №1415754, СССР.

Swain T., Hills W. (1959) The phenolic constituents of *Prunus domestica* L. The quantative analysis of phenolic constituents. *J. Sci. Food Agric.,* **10(1):** 63-70.

Вигоров Л.И. (1964) Определение различных форм катехинов в плодах и ягодах. *Труды 2-го семинарии по биологически активным (лечеб.) веществам плодов и ягод.* Свердловск: 316-322.

Мжанавадзе В.В., Таргамадзе И.Л., Драник Л.И. (1971) Количественное определение хлоргеновой кислоты в листьях черники кавказской (*Vaccinium arctostaphylosos* L.) *Сообщ. АН ГССР,* **63 (вып. 1):** 205-207.

Новрузов Э.Н. (2010) Пигменты репродуктивных органов растений и их значение. Баку: Элм, 310 с.

Новрузов Э.Н., Ибадов О.В. (1986) Антоцианы цветков рода *Tulipa* L. *Хим. природ. соедин.,* **2:** 246

Новрузов Э.Н., Исмаилов Н.М., Мамедов С.Ш. (1983) Фенольные соединения листьев *Hippophae rhamnoides* L. в Азербайджанской ССР. *Раст. ресурсы,* **19 (5):** 354-356.

Swain T. (1976) Nature and properties of flavonoids. In: Chemistry and biochemistry of plant pigments. 2nd edition (ed. T.W.Goodwin). London, New-York, San-Francisco: Academic Press, **Vol. 1:** 425.

Wong E. (1976) Biosynthesis of flavonoids. In. In: Chemistry and biochemistry of plant pigments. 2nd edition (ed. T.W.Goodwin), London, New-York, San-Francisco: Academic Press, **1:** 464.

Haslam E. (1979) Shikime acid metabolites. In: Comprehensive organic chemistry (ed. E.Haslam). Oxford and London: Pergamon, **5:** 1167,

Grisebach H. (1980) Recent developments in flavonoid biosynthesis. In: Pigments in plants. 2nd edition (ed. F.C.Crygan). Stutgart, New-York: Gustav-Fischer, 187.

Crataegus L. Növlərinin Meyvələrində Polifenol Maddələrinin Toplanma Dinamikası

T.Y. Abbasova[1], E.N. Novruzov[2]

[1]Gəncə Dövlət Universiteti, Azərbaycan
[2]AMEA Botanika İnstitutu

İki – beşyuvalı və qafqaz yemişanı meyvələrində polifenol maddələrinin toplanma dinamikası tədqiq edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, hər iki növün meyvələrinin böyümə və inkişafı prosesində polifenol birləşmələrinin toplanması eyni qayda ilə gedir. Meyvələrin böyümə və inkişaf fazalarının əvvəlində polifenolların toplanması mütəmadi olaraq artır və tam formalaşmış meyvələrdə maksimuma çatır, sonra yavaş-yavaş azalmağa başlayır və dəyib ötmüş meyvələrdə onların miqdarı minimuma enir. Polifenol cəmini təşkil edən komponentlərin toplanma dinamikası da ümumi polifenolların toplanma dinamikasına analoji qaydada baş verir. Eyni zamanda müəyyən edilmişdir ki, ümumi polifenol cəmində miqdari dəyişikliklər baş verdiyi kimi, onları təşkil edən komponentlərin, xüsusən antosianların keyfiyyət tərkibi də miqdarca dəyişilir.

Açar sözlər: *Crataegus* L., *meyvə, polifenol, kəmiyyət, keyfiyyət tərkibi, inkişaf fazası*

Dynamics of Accumulation of Polyphenolic Substances in Fruit of *Crataegus* L. Species

T.Y. Abbasova[1], E.N. Novruzov[2]

[1]Ganja State University, Azerbaijan
[2]Institute of Botany, ANAS

The dynamics of accumulation of polyphenols in two hawthorn species – *Crataegus pentagyna* and *C. caucasica* has been investigated. It has been established that the course of the changes of various polyphenols during growth and fruit development in both species occurs in the same manner. Polyphenol content in the initial stages of fruit growth and development is gradually increased up to a maximum in completely formed fruit and then begins to decrease gradually, and their quantity reaches a minimum in overripe fruit. The changes of amounts of the main components of polyphenols during growth and fruit development follow the same path as the total amount of polyphenols. It has been established that along with a change of total polyphenol content its individual components, in particular anthocyanins also varies.

Key words: *Crataegus* L.*, fruits, polyphenols, composition, contents, development phase*